

双草酸硼酸锂电解液在富锂锰锂离子电池中的应用

薛宇宙¹ 李世友¹ 崔孝玲^{1*} 黄远征¹ 吴凯卓²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050;

2. 朝阳永恒化学有限公司研发中心, 朝阳 122000)

摘 要 富锂锰(Li_2MnO_3)材料由四氧化三锰(Mn_3O_4)和碳酸锂(Li_2CO_3)按化学计量比经固相法制备。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对反应产物检测。结果表明: Li_2MnO_3 产物不含杂质,其结晶度良好,是片状球形材料。 Li_2MnO_3 在锂离子电池中作为正极材料时,以双草酸硼酸锂(LiBOB)为锂盐的电解液比常规的磷酸铁锂(LiPF_6)电解液表现出更稳定的循环性能和良好的倍率性能。

关键词 Li_2MnO_3 , LiBOB, LiPF_6 , 锂离子电池

LiBOB-based electrolyte used for $\text{LiMn}_2\text{O}_3/\text{Li}$ cells

Xue Yuzhou¹ Li Shiyu¹ Cui Xiaoling¹ Huang Yuanzheng¹ Wu Kaizhuo²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2. Research and Development Center, Chaoyang Yongheng Chemical Co., Ltd., Chaoyang 122000)

Abstract Li_2MnO_3 was synthesized by the solid-phase reaction between Mn_3O_4 and Li_2CO_3 with appropriate ratio. The sample's crystal structure was performed on XRD analyzer and the morphology of material surface was observed by SEM measurement. The results showed that the product was clear from impurities and had good crystal, and was sphere with flakes. When compared with the commercial LiPF_6 -based electrolyte, the LiBOB-based electrolyte showed the more stable cycle property and better rate capability.

Key words Li_2MnO_3 , LiBOB, LiPF_6 , lithium-ion battery

与目前市场上的磷酸铁锂(LiPF_6)相比,富锂锰(Li_2MnO_3)材料具有容量高、无毒、安全、成本低等优点,能够满足锂离子电池在日常生活中的使用要求,因而成为未来锂离子电池正极材料的主流方向。但在提高材料循环寿命和倍率性能等方面需要做出努力^[1-2]。

目前商用的锂离子电池电解液主要是由 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC)的混合溶剂中构成的。但 LiPF_6 的稳定性较差,易于分解成五氟化磷(PF_5)和氟化锂(LiF),这 2 种产物对于电极均有较低的反应活性,因此 LiPF_6 电解液不可避免地会对电极的性能产生有害影响,制约着锂离子电池的进一步发展^[3-4]。目前对电解液改进途径主要是开发新型的电解液体系[加入添加剂或合成新型锂盐(有机硼酸锂盐和有机磷酸锂盐)]^[5]。

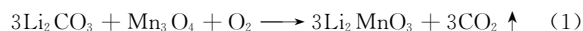
作为新型有机硼酸锂盐的双草酸硼酸锂(LiBOB)合成工艺简单,分解温度超过 300°C ,对水敏感度小,抑制锰溶解,对锰系正极材料相容性好,具有良好的热稳定性和电化学稳定性,可以满足混合动力车(HEV)和电动汽车(EV)的高温需求,是最可能替代现有电解质 LiPF_6 实现工业化生产的锂盐^[6-7]。

鉴于以上考虑,本研究考察了 LiBOB-EC/碳酸二乙酯(DEC)电解液对 Li_2MnO_3 电化学性能的影响,并用商用的 LiPF_6 -EC/DEC 作为对比电解液。

1 实验部分

1.1 Li_2MnO_3 的合成及表征

将 Li_2CO_3 和 Mn_3O_4 粉末按 $n(\text{Li}_2\text{CO}_3):n(\text{Mn}_3\text{O}_4)=3:4$ 在坩埚中混合均匀,然后将其置于马弗炉中,常温升温到 700°C ,升温过程为 4h,在 700°C 煅烧 12h。冷却至室温后得到纯相的 Li_2MnO_3 ^[8]。其化学反应见式(1)。



采用 X 射线衍射仪(XRD, MultiFlex 型,日本 Rigaku 公司)分析合成样品的物相成分, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,石墨单色器,电压 40kV,电流 50mA,步长为 0.02° ,扫描范围(2θ) $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600,日本 JEOL 公司)分析产物的结构形貌。

1.2 电解液的配置

在充满高纯氮气的手套箱中,以自制的 LiBOB 为锂盐^[9], EC(电池级)、DEC(电池级)为溶剂。其中锂盐 LiBOB 的浓度

基金项目:国家自然科学基金(21406100);甘肃省科技计划(1308RJZA259)

作者简介:薛宇宙(1990-),男,硕士,研究方向:新能源材料。

联系人:崔孝玲(1980-),女,工程师,硕士,研究方向:功能材料和锂离子电池相关材料。

为 0.7 mol/L; 2 种溶剂的体积比为 1:1。1.0 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 作为对比电解液。

1.3 电池的组装与测试

将 Li_2MnO_3 、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 84:8:8 混合均匀,用 N -甲基吡咯烷酮搅拌混合成糊状,均匀涂在铝箔上,放置于烘箱中,120℃ 干燥 12h,然后压制,切片,制成正极片。在充满高纯氩气的手套箱中,将制成的正极片,作为负极的锂片,两种电解液,隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)组装成 CR2032 扣式电池。

在蓝电测试仪上,测试电池的电化学性能,充放电区间为 3.6~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 反应产物的组成

图 1 为 Mn_2O_3 为前驱体制得反应产物的 XRD 谱图。通过与标准 Li_2MnO_3 (JCPDS card, 27-1252) 的出峰位置对比,可以看出所得产物为纯相 Li_2MnO_3 。从图中可以看出,峰形尖锐,不含其他杂质相,可以用作锂离子电池的正极材料。完整的晶体结构的会减少电解液对材料表面的溶解侵蚀,提高材料的循环稳定性。

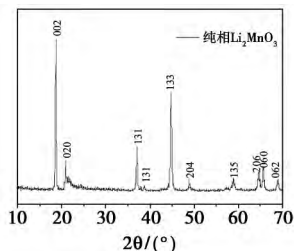


图 1 反应产物的 XRD 谱图

2.2 Li_2MnO_3 的结构形貌

图 2 为 Li_2MnO_3 在不同倍数下电子显微镜的形貌结构图。从图 2(a) 中可以看出,固相法制备的产物为球形颗粒,比表面积大,有利于锂离子的嵌入和脱出,可以提高锂离子电池的电化学性能。而在图 2(b) 中可以看出, Li_2MnO_3 的球形颗粒是由片状聚集形成,其片状结构同样有利于锂离子电池的性能。

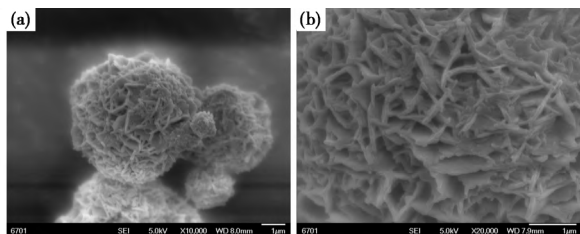


图 2 Li_2MnO_3 不同倍数下的形貌结构图

[(a) × 10000; (b) × 20000]

2.3 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 电池的电化学性能

图 3 为 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 和 0.7 mol/L LiBOB-EC/DEC 2 种电解液用于 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 倍率下的循环性能。由图 3 可知, Li_2MnO_3 在 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/}$

DEC 和 0.7 mol/L LiBOB-EC/DEC 电解液中的首次放电比容量分别为 125.40 mAh/g 和 120.96 mAh/g, 在前 45 次循环, LiBOB 电解液的放电比容量小于 LiPF_6 的, 可能是由于 LiPF_6 电解液高的电导率起到了主要作用, 在后 45 次循环, 其结果相反, 可能是 LiBOB 在 Li_2MnO_3 正极表面分解形成保护膜, 稳定了正极界面性能, 其可能的分解机理见式 2^[10]。经过 90 次循环后, 其容量保持率分别为 39.07% 和 69.86%。

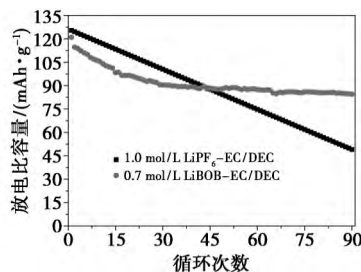
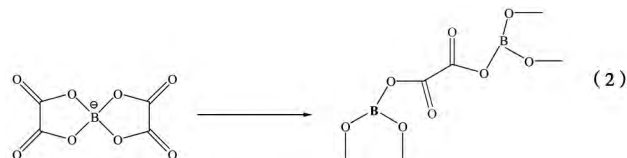


图 3 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 倍率下的循环性能

图 4 为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 半电池在 2 种不同电解液中 45 次充放电曲线。从图中可以看出, 在 LiPF_6 电解液中, 恒压充电的充电比容量占总充电比容量的 13.49%, 而在 LiBOB 电解液中, 恒压充电的百分比为 12.67%, 即 LiBOB 电解液需要相对短的时间充电。另一方面, 在 LiBOB 电解液中, 电池的充放电平台之间的电压差明显小于在 LiPF_6 电解液中的, 显示出小的极化阻抗, 同时其放电平台明显高于 LiPF_6 电解液的。由此可知, LiBOB 电解液更适合用于 Li_2MnO_3 材料中。

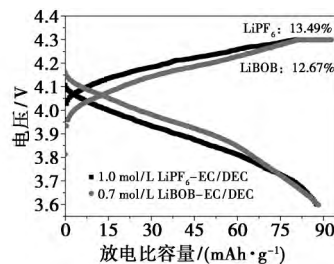


图 4 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 第 45 次充放电曲线

图 5 显示的是不同电流密度下, 2 种电解液在 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 半电池中的放电比容量。由图可知, 随着放电倍率的增加 (0.2 C 到 2 C), 极化阻抗的增加, 含有两种电解液的电池放电

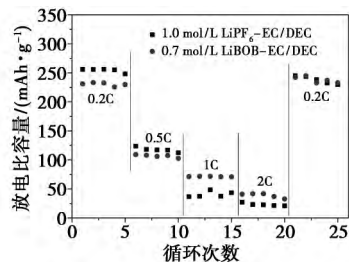


图 5 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 电池的不同倍率性能

比容量都降低。在放电倍率为 0.2C 和 0.5C 时, LiPF_6 电解液的放电比容量略高于 LiBOB 电解液的,但在放电倍率为 1C 和 2C 时, LiBOB 电解液的改善性能更加明显。在 2C 倍率下, $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$ 半电池, LiBOB 电解液的平均可逆比容量为 38.75mAh/g,而 LiPF_6 电解液的为 22.95mAh/g。由此可知, LiBOB 电解液更适合 Li_2MnO_3 电池的快速充放电。

3 结论

(1) 由 Mn_3O_4 和 Li_2CO_3 经固相法制备的 Li_2MnO_3 , 不含其他杂质, 由片状聚集形成球形微粒。

(2) 在 Li_2MnO_3 半电池中, LiBOB 电解液相对于常用的 LiPF_6 的电解液, 显示更好的循环稳定性, 更有益于快速充放电。

参考文献

- [1] Park S H, Sato Y, Kim J K, et al. Powder property and electrochemical characterization of Li_2MnO_3 material[J]. Mater Chem Phys, 2007, 102(4): 225-230.
- [2] Pasero D, McLaren L V, de Souza S, et al. Oxygen nonstoichiometry in Li_2MnO_3 : an alternative explanation for its anomalous electrochemical activity[J]. Chem Mater, 2005, 17(2): 345-348.
- [3] Gores H J, Barthel J, Zugmann S, et al. Handbook of battery materials[M]. American: Wiley-VCH, 2011, 525-526.
- [4] Han H B, Zhou S S, Zhang D J, et al. Lithium bis(fluorosulfo-

nyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties[J]. J Power Sources, 2011, 196(7): 3623-3632.

- [5] Xu K. Nonaqueous lithium electrolytes for lithium-based rechargeable battery[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4303-4417.
- [6] Huang J, Liu X J, Kang X L, et al. Study on butyrolactone for LiBOB -based electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 458-461.
- [7] Xu K, Zhang S S, Lee U, et al. LiBOB : is it an alternative salt for lithium ion chemistry[J]. J Power Sources, 2005, 146(1/2): 79-85.
- [8] 刘怡, 徐融冰, 张卫新, 等. 纳米结构 Li_2MnO_3 电极材料的合成与电化学性能表征[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 97-101.
- [9] Li S Y, Zhao Y Y, Shi X X, et al. Effect of sulfolane on the performance of lithium bis(oxalato) borate-based electrolytes for advanced lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65(5): 221-227.
- [10] Se Y H, Jung G H, Young M S, et al. Using a lithium bis(oxalato) borate additive to improve electrochemical performance of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes at 60°C[J]. Electrochimica Acta, 2013, (104): 170-177.

收稿日期: 2015-04-28

(上接第 231 页)

参考文献

- [1] Lei S J, Tang K B, Yang Q, et al. Solvothermal synthesis of metastable C-MnS hollow spheres and control of their phase[J]. Eur J Inorg Chem, 2005(20): 4124-4128.
- [2] Gômô C, Uluta C, Esen R, et al. Preparation and characterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition[J]. Thin Solid Films, 2005, 492(1/2): 1-5.
- [3] Michel F M, Schoonen M A A, Zhang X V, et al. Hydrothermal synthesis of pure α -phase manganese(II) sulfide without the use of organic reagents[J]. Chem Mater, 2006, 18(7): 1726-1736.
- [4] Chowdhury M R I, Podder J, Islam A B. Synthesis and characterization of manganese sulphide thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Cryst Res Technol, 2011, 46(3): 267-271.
- [5] Lokhande C D, Ennaoui A, Patil P S, et al. Process and characterisation of chemical bath deposited manganese sulphide (MnS) thin films[J]. Thin Solid Films, 1998, 330(2): 70-75.

- [6] David L, Bradford C, Tang X, et al. Growth of zinc blende MnS and MnS heterostructures by MBE using ZnS as a sulfur source[J]. J Cryst Growth, 2003, 251(1/4): 591-595.
- [7] Wang S B, Li K W, Zhai R, et al. Synthesis of metastable C-manganese sulfide crystallites by microwave irradiation[J]. Mater Chem Phys, 2005, 91(2/3): 298-300.
- [8] 王珊, 杨小玲, 张曼晨, 模板诱导法制备 CS/MnS 有机无机纳米复合膜[J]. 生物技术报, 2013, 12(32): 1270-1273.
- [9] Xie Z, Zhao J. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt[J]. Talanta, 2004, 63(2): 339-343.
- [10] Singh A K, Mehtab S. Polymeric membrane sensors based on Cd(II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples[J]. Talanta, 2008, 74(4): 806-814.
- [11] Caltagirone C, Gale P A. Anion receptor chemistry: highlights from 2007[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(2): 520-563.

收稿日期: 2015-01-23

修稿日期: 2016-06-11